



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nlegungsschrift
10 DE 196 47 534 A 1

51 Int. Cl.⁶:
H 01 M 4/90
H 01 M 4/88
C 25 B 11/02
C 25 B 11/06

21 Aktenzeichen: 196 47 534.1
22 Anmeldetag: 16. 11. 96
43 Offenlegungstag: 28. 5. 98

DE 196 47 534 A 1

71 Anmelder:
Dornier GmbH, 88048 Friedrichshafen, DE

72 Erfinder:
Schmid, Ottmar, Dipl.-Ing. (FH), 88677 Markdorf,
DE; Kurzweil, Peter, Dr., 88090 Immenstaad, DE;
Schmid, Barbara, Dipl.-Ing. (FH), 88090
Immenstaad, DE; Tillmetz, Werner, Dr., 88131
Lindau, DE

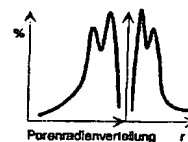
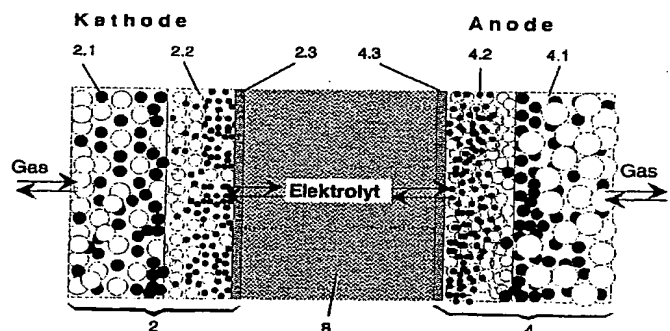
56 Entgegenhaltungen:
DE-OS 15 71 742
DD 69 151
EP 4 66 418 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Elektrode für elektrochemische Energiewandler

57 Die Erfindung betrifft eine Elektrode (2, 4) für elektrochemische Energiewandler, insbesondere Energiewandler mit flüssigem, fixiertem Elektrolyten (8), mit einem porösen leitfähigen Träger (2.1, 2.2, 4.1, 4.2) sowie darauf angeordnetem Katalysator (2.3, 4.3), wobei der poröse Träger (2.1, 2.2, 4.1, 4.2) mindestens zwei Porentypen unterschiedlicher Größe aufweist, und elektrolytseitig beginnend und in Richtung auf die Gasseite fortschreitend der mittlere Porendurchmesser ansteigt.



DE 196 47 534 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Elektroden für elektrochemische Energiewandler, insbesondere mit flüssigen und fixiertem Elektrolyten. Die Erfindung kommt vor allem in solchen Energiewandlern zum Einsatz, die Gase erzeugen (Elektrolyse) oder verzehren (Brennstoffzelle, Gassensor).

Elektrochemische Energiewandler mit festem, flüssigem oder fixiertem, z. B. alkalischem Elektrolyten sind an sich bekannt. Ein Elektrolyseur mit flüssigem, fixiertem Elektrolyten ist z. B. in Davenport et al. Space water electrolysis: space station through advanced missions in: Journal of Power Sources, 36 (1991) 235-249 beschrieben. Der Elektrolyt ist in einer porösen Matrix (auch Diaphragma genannt) und in den direkt benachbart zur Matrix angeordneten porösen, mit Katalysator beschichteten Elektroden fixiert. Die Elektrolysegasentwicklung findet vorwiegend innerhalb der mit Elektrolyt gefüllten Poren statt. Die Fixierung des Elektrolyten unter Elektrolysebetrieb wird üblicherweise durch Kapillarkräfte erreicht. Die hydrophilen Eigenschaften der Elektrolytmatrix werden ausgebildet, indem der Elektrolyt vorzugsweise in der Matrix fixiert wird und nicht von den Elektroden abgesaugt wird.

Die Elektroden umfassen ein poröses Trägermaterial sowie eine darauf angeordnete aktive Schicht, im folgenden auch als Katalysator oder Elektrokatalysator bezeichnet. Als Katalysatoren für die Wasserstoffabscheidung wurden bisher Edelmetalle, Nickel und seine Legierungen, amorphe Metalle, sintermetallische Legierungen mit Lanthan und Nickel und Nickelverbindungen u. a. eingesetzt. Nickel zeigt dabei die unangenehme Eigenschaft des Alterns unter Bildung β -Hydriden. Für die anodische Sauerstoffabscheidung wurden Edelmetalle, Nickel und seine Legierungen, amorphe Legierungen, Spinelle, Perowskit, Metalloxide, Graphit u. a. eingesetzt. Die meisten Katalysatoren weisen keine ausreichende Langzeitstabilität auf. Viele, darunter RANNEY-Nickel, haben eine relativ hohe Überspannung.

Die an die Elektroden angrenzenden, mit Abstandshaltern erzeugten Produktgaskammern sind mit den Produktgasen gefüllt (bei der Wasserelektrolyse: Sauerstoff benachbart zur Anode, Wasserstoff benachbart zur Kathode) und enthalten keinen Elektrolyten. Die Phasentrennung zwischen den Produktgasen und den fixierten flüssigen Elektrolyten findet innerhalb der porösen Elektroden statt. Die Funktionsweise ermöglicht die Elektrolyse ohne Gas-Separatoren.

Aufgrund des beschriebenen Aufbaus grenzt jede der beiden Elektroden auf einer Seite an den Elektrolyten und auf der anderen Seite an eines der Produktgase. Man spricht deshalb von gasseitigen und elektrolytseitigen Bereichen einer Elektrode.

Benachbart zur kathodenseitigen Produktgaskammer, und von dieser durch eine Membran getrennt, findet sich die Eduktkammer mit Wasser oder einer wässrigen Lösung. Die Zuführung des Edukts zu den Elektroden erfolgt durch Gasdiffusion. Der Wasserdampf diffundiert über die Membran durch die Kathodenkammer (H_2 -Raum) zur Kathode aufgrund des Wasserdampfpartialdruckgefälles zwischen Eduktkammer und elektrolytgefüllter poröser Kathode. Das elektrochemisch verbrauchte Wasser kann über einen Kreislauf, der gleichzeitig zur Kühlung und zur Wasserzufuhr dient, ersetzt werden.

Bei elektrochemischen Energiewandlern, z. B. mit flüssigen und fixierten Elektrolyten, bestimmt die Porenstruktur der Elektrode wesentlich die zur Verfügung stehende aktive Fläche und beeinflusst den Abtransport der Produktgase (Elektrolyse) bzw. die Zuführung der Reaktionsgase (Brennstoffzelle), die elektrische Leitfähigkeit der Elektrode und die mechanische Stabilität.

Mit abnehmendem Porendurchmesser steigt nach unseren Beobachtungen die aktive Fläche und somit der Wirkungsgrad des Elektrodenprozesses. Jedoch ist mit abnehmendem Porendurchmesser eine Verschlechterung des Gastransports im Elektrolysebetrieb festzustellen, während durch Kapillarkräfte die Fixierung des Elektrolyten im Porensystem der Elektrode zunimmt. Bei einem zu großen Porendurchmesser besteht die Gefahr des Elektrolytverlusts.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, eine Elektrode zu schaffen,

mit der ein möglichst großes Elektrolytvolumen gespeichert werden kann, wobei ein Elektrolytverlust vermieden werden soll,

und gleichzeitig einen möglichst guten Edukt- und Produktgastransport gewährleistet werden kann.

Diese Aufgabe wird mit dem Gegenstand des Anspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

Die Elektrode umfaßt einen elektrisch leitfähigen Träger und eine ein- oder beidseitig aufgebrachte Aktivschicht, die nachfolgend auch als Katalysator bezeichnet wird. Erfindungsgemäß weist der poröse Träger der Elektrode mindestens zwei Porentypen unterschiedlicher Größe auf, wobei die Porentypen derart innerhalb des Trägers verteilt sind, daß elektrolytseitig beginnend und in Richtung auf die Gasseite fortschreitend, der mittlere Porendurchmesser ansteigt. Die kleineren Poren, die verstärkt elektrolytseitig vorhanden sind, dienen dazu, ein möglichst großes Elektrolytvolumen zu speichern (fixieren). Die größeren Poren, die verstärkt gasseitig vorhanden sind, dienen dazu, einen möglichst guten Edukt- und Produktgastransport zu gewährleisten.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß der Elektrolyt, der teilweise an den kleineren Poren des elektrolytseitigen Bereichs der Elektrode herausgeschoben wird, durch die Kapillarwirkung der kleineren Poren des elektrolytabgewandten Bereichs aufgesogen und in das mikroporöse Porensystem des elektrolytseitigen Bereichs zu rückgeleitet wird.

Mit der erfindungsgemäßen Elektrode wird eine optimale Abstimmung der gegensätzlichen Anforderungen an die aktive Fläche des Elektrodenprozesses einerseits und den Gasabtransport andererseits erhalten.

Des weiteren wird durch die Erfindung erreicht, daß ohne Einschränkung des Wirkungsgrads ein Elektrolytverlust mit hoher Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Der erfindungsgemäße poröse Träger kann zum Beispiel aus einer einzelnen Schicht bestehen, die mindestens zwei Porentypen unterschiedlicher Größe aufweist. Darüber hinaus kann eine der poröse Träger auch aus mehreren Schichten aufgebaut sein, wobei jede Schicht mehrere Porentypen unterschiedlicher Größe aufweist.

Der poröse Träger kann bevorzugt ein Metall (wie Nickel, Titan oder Stahl) oder Graphit sein, wobei bevorzugt Filze, Schäume, Gewebe eingesetzt werden.

Als Aktivschicht wird bevorzugt ein Metalloxid, Metalloxydhydrat, Metallhydroxiden oder Mischungen daraus der Elemente Iridium, Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Rhodium, Tantal, Zinn, Zink verwendet. Besonders geeignet sind die elektronenleitenden Metalloxide der Gruppe VIII des Periodensystems. Iridiumdioxid hat sich nach unseren Messungen als besonders langzeitstabil erwiesen.

Die erwähnten Katalysatoren weisen folgende Eigenschaften auf:

- hohe elektrochemische Aktivität bei hoher spezifischer Oberfläche und geringem Widerstand,

geringe Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung, Langzeitstabilität bei hohen Strömen.

Sie sind den bekannten Katalysatoren insbesondere im Bezug auf Alterung und Langzeitbeständigkeit überlegen. Die in der Beschreibungseinleitung angegebenen Probleme der bekannten Katalysatoren treten nicht auf.

Das Aufbringen der elektroaktiven Schicht auf die Trägerstruktur kann vorteilhaft nach den folgenden Verfahren erfolgen:

α) Thermolytisches Verfahren

Die Aktivschicht entsteht durch thermische Zersetzung von Iridiumsalzen wie Hexachloroiridiumsäure auf dem Elektrodenträger. Die Aufbringung der Vorstufe kann durch Tauchen, Streichen, Pinseln oder ein Druckverfahren erfolgen. Die Umwandlung zum Oxid erfolgt bei ca. 200-500°C, bevorzugt bei 400°C. Der Beschichtungsvorgang wird mehrfach wiederholt. Dem Iridiumsalz können andere Bestandteile zugegeben werden, z. B. Ruthenium-, Tantal-, Zinnverbindungen, um spezifische Eigenschaften der Aktivschicht auszubilden.

β) Pulververfahren

Aus Metallsalzvorstufen (z. B. Hexachloroiridiumsäure, Rutheniumtrichlorid) wird

- durch Ausfällen mit Lauge in einem Sol-Gel-Prozeß oder
- durch thermische Zersetzung in einem Tiegel

das Metalloxid hergestellt und in einem zweiten Schritt auf die Trägerstruktur aufgebracht.

Die erfindungsgemäße Elektrode ist für den bifunktionalen Betrieb geeignet, das heißt für den abwechselnden Elektrolyse- und/oder Brennstoffzellenbetrieb.

Die erfindungsgemäße Elektrode kann für elektrochemische Energiewandler allgemein eingesetzt werden oder speziell für sauerstofferzeugende Lebenserhaltungssysteme, wasserstofferzeugende Subsystem zur Abgasnachbehandlung, als energieverzeugende Brennstoffzelle, als kompakter Elektrolyseur in der Energiewirtschaft.

Die Erfindung wird anhand von Fig. 1 mit Bezug auf konkrete Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 einen elektrochemischen Energiewandler mit zwei erfindungsgemäßen Elektroden in schematischer Darstellung,

Fig. 2 bimodale Porenverteilung einer Wasserstoffelektrode (integriert über alle Elektroden-schichten),

Fig. 3 bimodale Porenverteilung einer Sauerstoffelektrode (integriert über alle Elektroden-schichten),

Fig. 4 Strom-Spannungskennlinien beschichteter und unbeschichteter Elektroden (Abszisse: Stromdichte mA/cm², Ordinate: Zellspannung/V),

Fig. 5 Standzeitverhalten beschichteter und unbeschichteter Elektroden bei 200 mA/cm² und 70°C über 11.000 Stunden (Abszisse: Zeit/h, Ordinate: Zellspannung/mV).

Fig. 1 zeigt einen elektrochemischen Energiewandler, der zwei bevorzugte Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Elektrode als Kathode 2 und Anode 4 sowie einem dazwischen angeordneten Elektrolyten 8 umfaßt.

Die beiden Elektroden 2, 4 umfassen jeweils drei Schichten:

- a) eine gasseitige Trägerschicht 2.1, 4.1 mit bimodaler Porenradienverteilung, das heißt zwei bevorzugte Po-

renradien; die Mehrzahl der größeren Poren liegt zur Gasseite hin, und die Mehrzahl der kleineren Poren liegt zum Elektrolyten hin;

b) eine elektrolytseitige Trägerschicht 2.2, 4.2 mit bimodaler Porenradienverteilung, wobei die Mehrzahl der kleineren Poren zur Elektrolytseite hin liegen, und die Mehrzahl der größeren Poren zur Gasseite hin liegen,

c) eine Aktivschicht 2.3, 4.3 aus Iridiumdioxid.

Wie man aus der Fig. 1 erkennen kann, sind die größeren Poren der elektrolytseitigen Schicht 2.2 bzw. 4.2 kleiner als die größeren Poren der gasseitigen Schicht 2.1 bzw. 4.1. Ebenso sind die kleineren Poren der elektrolytseitigen Schicht 2.2 bzw. 4.2 kleiner als die kleineren Poren der gasseitigen Schicht 2.1 bzw. 4.1.

In dem Diagramm im unteren Teil der Fig. 1 sind die prinzipiellen Porenradienverteilungen der beiden bimodalen Kathodenschichten 2.1, 2.2 beispielhaft aufgetragen (Abszisse: Porenradius, Ordinate: Anteil am Gesamtporenvolumen). Man erkennt, daß in jeder Schicht 2.1, 2.2 zwei bevorzugte Porenradien vorhanden sind (zwei relative Maxima). In der Elektroden-schicht 2.2, die elektrolytseitig angeordnet wird, überwiegt der Anteil der kleineren Poren gegenüber den größeren Poren. Komplementär dazu ist die elektrolyt- abgewandte Schicht 2.1 gestaltet.

Die größeren Poren in jeder Schicht dienen dem unbehinderten Gastransport, die kleineren Poren der Fixierung des Elektrolyten.

Die Schichten 2.1, 4.1 dienen hauptsächlich dem Gasan- bzw. -abtransport, wobei die kleinere Poren ein Austragen des Elektrolyten verhindern.

Die Schichten 2.2, 4.2 dienen hauptsächlich der Fixierung des Elektrolyten, wobei die größeren Poren der Zu- und Austritt von Edukt- und Produktgasen erlauben.

An den elektrolytseitigen Aktivschichten 2.3, 4.3, die partiell in die Schichten 2.2 bzw. 4.2 eindringen können, läuft die elektrochemische Reaktion ab.

Ohne den genannten erfindungsgemäßen Schichtaufbau der Elektrode wird entweder Elektrolyt ausgetragen oder der Gastransport wird empfindlich behindert.

Bei einer Elektrolyseelektrode werden für die Sauerstoffelektrode größere Poren eingesetzt als bei der Wasserstoffelektrode, weil Sauerstoffblasen größer als Wasserstoffblasen sind und die Größe der Sauerstoffblasen zudem mit steigender Stromdichte zunimmt. Wie man aus der Fig. 1 erkennen kann, sind deshalb die Poren der Anode größer als die entsprechenden Poren der Kathode.

Die Herstellung bimodaler Schichten, wie sie in Fig. 1 gezeigt sind, bei denen die beiden Porenarten zur Gasseite bzw. zur Elektrolytseite hin konzentriert sind, ist relativ aufwendig. Aus fertigungstechnischer Sicht kann es deshalb vorteilhaft sein, eine Schicht nach Fig. 1 durch mehrere dünnere Unterschichten zu ersetzen, wobei innerhalb jeder Unterschicht die Porenarten gleichverteilt sind, jedoch elektrolytseitig beginnend und in Richtung auf die Gasseite fortschreitend der mittlere Porendurchmesser der einzelnen Schichten von Schicht zu Schicht erhöht wird.

Beispiel 1 (Trägerstruktur)

Die Elektroden mit fixiertem alkalischen Elektrolyten umfassen genau zwei unterschiedliche Trägerschichten. Die Schichten werden beidseitig einer metallischen Sperrschicht (z. B. Blech, Filz, Vlies, Schaum oder Gewebe) aufgebracht. Besonders vorteilhaft wird ein Nickelfilz oder Graphitfilz mit zwei Lagen unterschiedlicher Porosität und unterschiedlicher bimodaler Porenstruktur verwendet. In der Elektro-

denschicht, die elektrolytseitig angeordnet wird, überwiegt der Anteil der kleineren Poren gegenüber den größeren Poren. Komplementär dazu ist die elektrolytseitig gewandte Seite gestaltet: Die Elektrolysegase werden zum größten Teil in der elektrolytseitigen Elektroden-schicht mit den kleineren Poren erzeugt und wandern zur elektrolytseitig gewandten Elektroden-schicht mit der größeren, nicht mit Elektrolyt gefüllten Poren und weiter in die anliegenden Gasräume.

Die Porenradienverteilungen für die Wasserstoffelektrode und die Sauerstoffelektrode sind unterschiedlich:

Die Wasserstoffelektrode enthält überwiegend kleinere Poren mit Verteilungsmaxima bei 3-5 µm elektrolytseitig und 20-50 µm gasseitig (Fig. 2).

Die Sauerstoffelektrode enthält überwiegend größere Poren mit Verteilungsmaxima bei 3-5 µm elektrolytseitig und 70-100 µm gasseitig (Fig. 3).

Eine solche Elektrodenstruktur ist besonders günstig für die Wasserstoffelektrolyse, weil Sauerstoffblasen größer sind als Wasserstoffblasen. Sie kann vorteilhaft, aber auch für Brennstoffzellenelektroden eingesetzt werden.

Beispiel 2 (Herstellung des Trägers)

Auf einen Nickelfilz von 90-600 g/m² werden einseitig gesiebte Fraktionen eines Nickelpulvers (z. B. INCO 123) aufgesintert, so daß eine makroporöse Elektrodenstruktur entsteht, die elektrolytseitig eingesetzt wird. Die Gasseite der Elektrode wird aus einem Nickelpulver größerer Körnung (z. B. INCO 244) durch einen Sintervorgang erzeugt.

Es können zusätzlich Porenbildner (z. B. 25% Fumarsäure oder Ammoniumcarbonat) eingesetzt werden. Die dadurch entstehende Porenstruktur wirkt sich günstig auf die Strom-Spannungs-Kurve der Sauerstoffelektrode aus.

Die spezifische Oberfläche der Trägerstruktur beträgt zwischen 20 und 60 m²/g, der mittlere Porendurchmesser zwischen 4 und 17 µm. Maxima der Porendurchmesserverteilung liegen bei 5-7 µm und 15-20 µm. Daneben gibt es große Poren von 95-125 µm Durchmesser.

Beispiel 3 (Aktivschicht)

Besonders vorteilhaft hat sich folgendes Beschichtungsverfahren erwiesen:

- Nickelfilze werden in organischen Lösungsmitteln (wie Aceton) entfettet, in 20%iger Schwefelsäure geätzt, sorgfältig im Wasser gespült.

- Eine Lösung von Hexachloriridiumsäure in Wasser/Isopropanol wird auf die Nickelfilze durch Bestreichen, Tauchen oder Drucktechniken aufgebracht.

Die Beschichtungslösung kann Zusätze von Polyalkoholen und Celluloseethern enthalten, wie sie in der Lackiertechnik zum Einsatz kommen.

- Anschließend werden die Elektroden im Ofen unter Luftzutritt erhitzt.

Bei Verwendung vorstehender Lösung erfolgt die Kalzinierung bei ca. 325°C ca. 30 min. lang. Bei dieser Temperatur werden besonders leitfähige Schichten mit geringer Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung erhalten. Das erhaltene Oxid ist kein stöchiometrisches IrO₂, wie es früher in der Literatur beschrieben wurde, sondern ein Oxidhydrat, der ungefähren Zusammensetzung zwischen IrO(OH) und IrO₂ · 2 H₂O, wobei Iridium in der Oxidationsstufe III und IV vorliegt.

- Der Beschichtungs- und Kalzinierungsprozeß wird mindestens einmal durchgeführt.

Mit den beschichteten Elektroden erfolgt dann eine Nachbehandlung.

Dabei werden die Elektroden anodisch polarisiert bei erhöhter Temperatur von ca. 60°C. Diese Vorpolarisation kann auch im Elektrolysebetrieb erfolgen.

Durch die Vorpolarisation werden Verunreinigungen in den Elektroden herausgelöst oder in einen stabilen Oxidationszustand überführt (u. a. Ni²⁺ in Ni(IV)). Dadurch werden besonders langzeitstabile korrosionsresistente Elektroden erhalten.

Es wurden Standzeiten im Elektrolysebetrieb bei 80°C und 10 bar von über 15.000 Stunden ohne nennenswerte Degradation nachgewiesen. Aufgrund der Aktivität des Elektrodenmaterials und der niedrigen Überspannung kann der Elektrolyseur bei Betriebsspannungen unter 1,6 V betrieben werden (Fig. 4). Dadurch spielen korrosive Reaktionen an den Nickelträgern und Elektroden keine Rolle mehr; der Elektrolyseur kann ferner bei niedrigeren Druck und tieferen Temperaturen betrieben werden, als dies bisher mit anderen Systemen möglich war. Insgesamt wird ein Zuwachs an Sicherheit und Standzeit bei geringeren Betriebskosten erreicht.

Fig. 4 zeigt, daß die Aktivschicht die Zellspannung gegenüber Reinnickel bei der alkalischen Elektrolyse um rund ein halbes Volt erniedrigt (bei 200 mA/cm², 70°C).

Beispiel 4 (Elektrode für eine Brennstoff- und/oder Elektrolysezelle)

Aus einer wäßrigen Lösung von Hexachloriridiumsäure wird durch Zugabe von Alkalien Iridiumoxidhydrat ausgefällt abgefiltert und gewaschen. Der ideale Fällungs-pH liegt zwischen pH 9 und 14. Das Iridiumhydrat wird bei 90°-450°C getrocknet, pulverisiert und bei 325°C auf metallische Träger aufgesintert. Alternativ ist die Aufbringung ohne Temperatureinwirkung mit Hilfe einer Paste, die Nafion® enthält, möglich.

Beispiel 5 (Elektrode für eine Brennstoffzelle)

Das Iridiumoxidhydrat wird getrocknet oder ungetrocknet mit bis zu 5% PTFE-Pulver zu einer Paste verarbeitet. Die Paste kann auch Anteile von Kohlepulver enthalten. Die Paste wird auf den Träger aufgebracht durch Streichen, Walzen, Pressen oder Sintern.

Beispiel 6 (Elektrode für eine Brennstoff- und/oder Elektrolysezelle)

Eine Mischung aus RuCl₃ und H₂IrCl₆ und Natriumnitrat wird bei 400 bis 450°C zum Elektrodenmaterial umgesetzt, sorgfältig ausgewaschen und bei 325°C auf den Träger aufgesintert. Die Elektrode kann zusätzlich Anteile von Aktivkohle oder Graphit und Platin enthalten. Die genannten Platinmetalle treten in den Oxidationsstufen III, IV (und VI) auf.

Beispiel 7 (Hydrophobe Poren)

Um ein Ein- oder Ausdringen des Elektrolyten aus der porösen Elektrodenstruktur zu verhindern, kann die Elektrode ein- oder beidseitig hydrophobisiert werden. Dazu wird die Elektrodenoberfläche mit der Lösung eines Polymers wie PTFE oder Nafion® behandelt.

Beispiel 8 (Gestapelter Träger)

Als Träger werden Kohlenstoffasermatten oder -gewebe von unterschiedlicher Porosität übereinandergeschichtet, wobei die Porosität der Lagen vom Gasraum in Richtung Elektrolyt abnimmt. Es können u. a. kommerziell erhältliche Graphitpapiere eingesetzt werden. Eine Verklebung der Schichten ist möglich.

Patentansprüche

1. Elektrode (2. 4) für elektrochemische Energiewandler, insbesondere Energiewandler mit flüssigem, fixiertem Elektrolyten (8), mit einem porösen leitfähigen Träger (2.1, 2.2, 4.1, 4.2) sowie darauf angeordnetem Katalysator (2.3, 4.3), dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Träger (2.1, 2.2, 4.1, 4.2) mindestens zwei Porentypen unterschiedlicher Größe aufweist, und elektrolytseitig beginnend und in Richtung auf die Gasseite fortschreitend der mittlere Porendurchmesser ansteigt.
2. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger mehrere Schichten (2.1, 2.2, 4.1, 4.2) umfaßt, wobei jede Schicht mindestens zwei Porentypen unterschiedlicher Größe aufweist.
3. Elektrode nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß innerhalb einer Schicht (2.1, 2.2, 4.1, 4.2) elektrolytseitig beginnend und in Richtung auf die Gasseite fortschreitend, der mittlere Porendurchmesser ansteigt.
4. Elektrode nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Porendurchmesser der einzelnen Schichten elektrolytseitig beginnend und in Richtung auf die Gasseite fortschreitend von Schicht zu Schicht ansteigt.
5. Elektrode nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der Schichten (2.1, 2.2, 4.1, 4.2) hydrophile Poren aufweist.
6. Elektrolyte nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gasseitige Schicht (2.1, 2.2) hydrophobe Poren aufweist.
7. Elektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine elektrisch leitfähige gas- und flüssigkeitsdichte Schicht (Sperrschicht), umfaßt, die zwischen zwei der Schichten des Trägers angeordnet ist.
8. Elektrode nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht ein Nickelblech oder eine Graphitfolie ist.
9. Elektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie Schichten von Füllen, Geweben oder Schäumen aus einem Metall wie Nickel, oder Kohlenstoff enthält.
10. Elektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger (2.1, 2.2, 4.1, 4.2) aus Metall wie Nickel, Titan, Stahl oder Graphit besteht.
11. Elektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (2.3, 4.3) ein Metalloxid, Metalloxidhydrat, Metallhydroxiden oder Mischungen daraus der Elemente Iridium, Ruthenium, Palladium Platin, Osmium, Rhodium, Tantal, Zinn, Zink ist.
12. Elektrode nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (2.3, 4.3) durch einen thermolytischen und einen nachgeschalteten anodischen Formierungsprozeß aufgebracht ist, wobei ionische Vorstufen bei Temperaturen unter 500°C auf dem Träger zu Oxiden/Hydroxiden und/oder Mischoxiden

zersetzt und dann so unter einer anodischen Stromdichte von bis zu ca. 200 mA/cm² nachbehandelt sind.

13. Elektrode nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (2.3, 4.3) nach einem Sol-Gel-Verfahren oder Fällverfahren aus Metallsalzen der Elemente Iridium, Ruthenium, Palladium Platin, Osmium, Rhodium, Tantal, Zinn, Zink hergestellt ist.

14. Elektrode nach Anspruch 11, 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator (2.3, 4.3) in den Oxidationsstufen III und IV vorliegt.

15. Elektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der elektrochemische Wandler ein Elektrolyseur oder eine Brennstoffzelle ist oder abwechselnd als Elektrolyseur und Brennstoffzelle betrieben werden kann.

16. Elektrochemischer Energiewandler mit flüssigem fixierten Elektrolyten sowie Wasserstoffelektrode und Sauerstoffelektrode, dadurch gekennzeichnet, daß Wasserstoffelektrode und Sauerstoffelektrode nach einem der vorangehenden Ansprüche aufgebaut sind, wobei der mittlere Porenradius der Sauerstoffelektrode größer ist als der mittlere Porenradius der Wasserstoffelektrode.

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

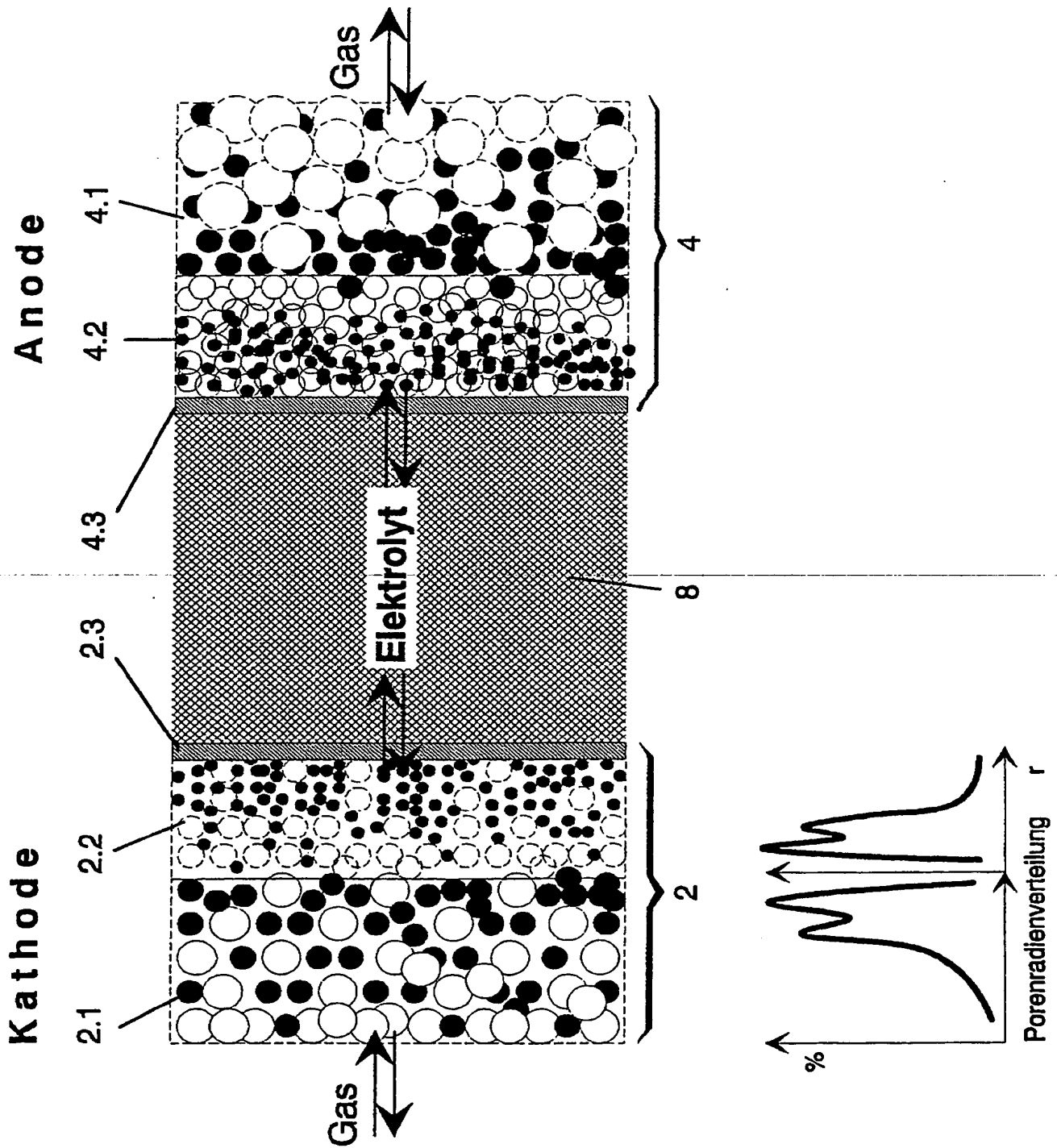


Fig. 1

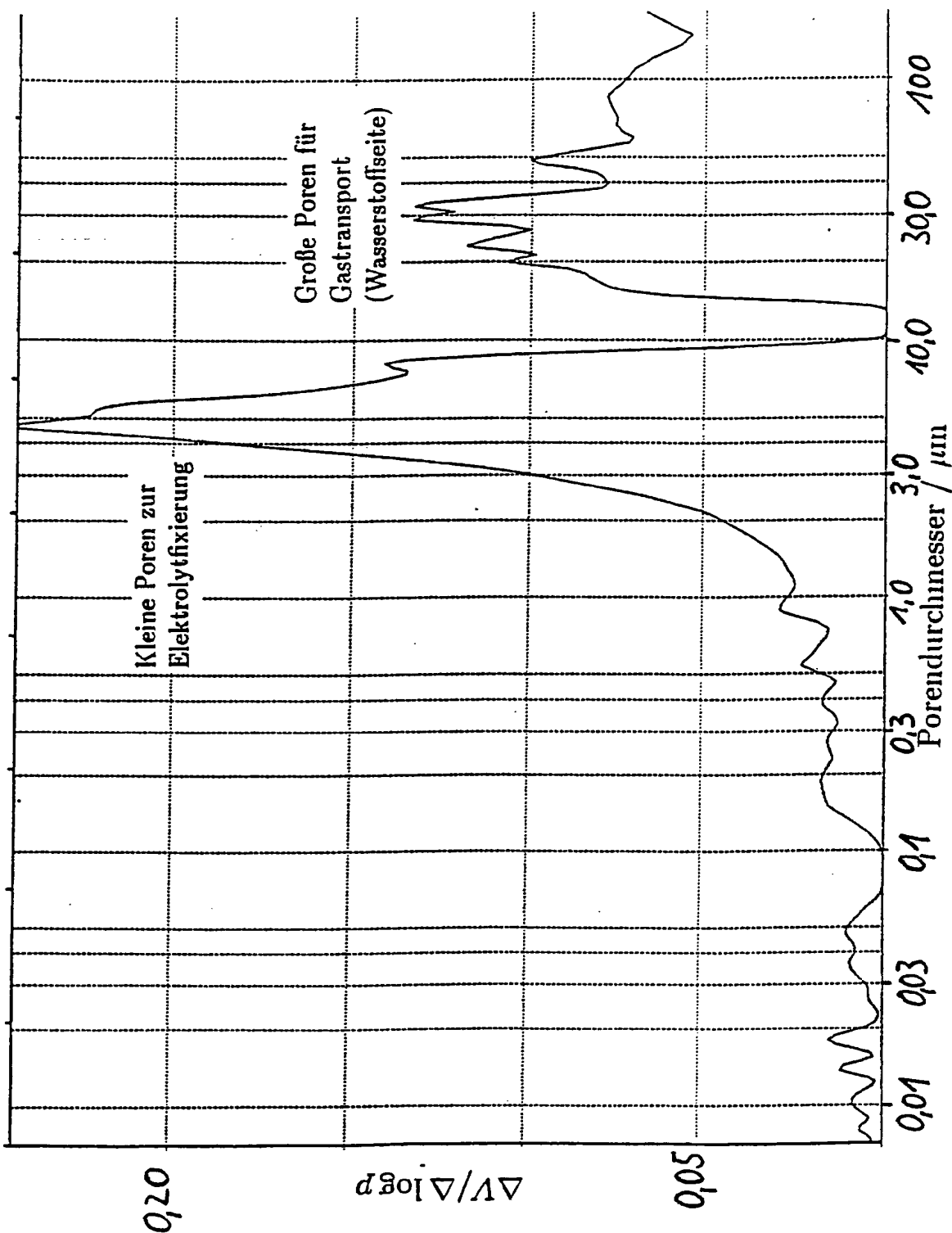


Fig. 2

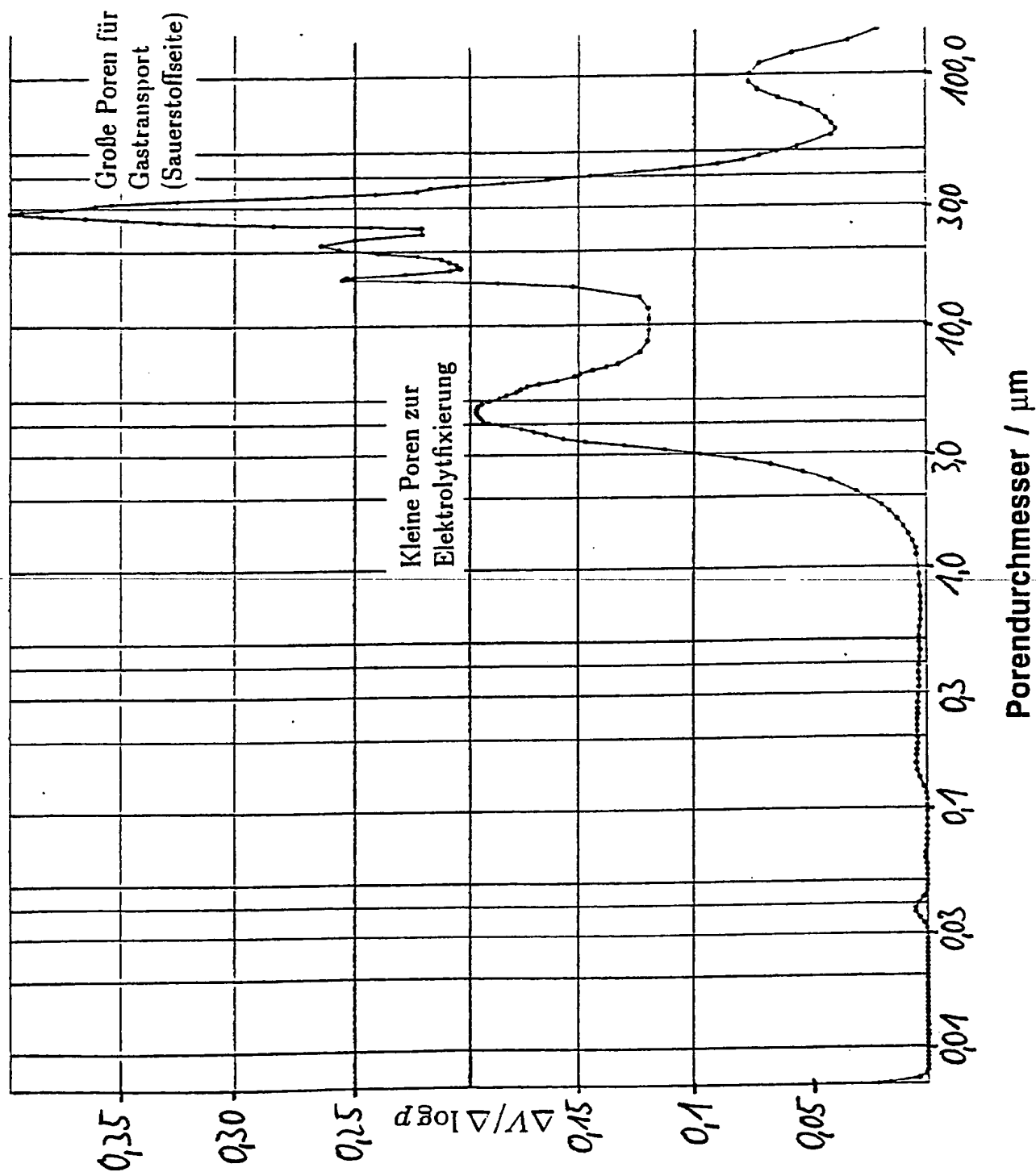


Fig. 3

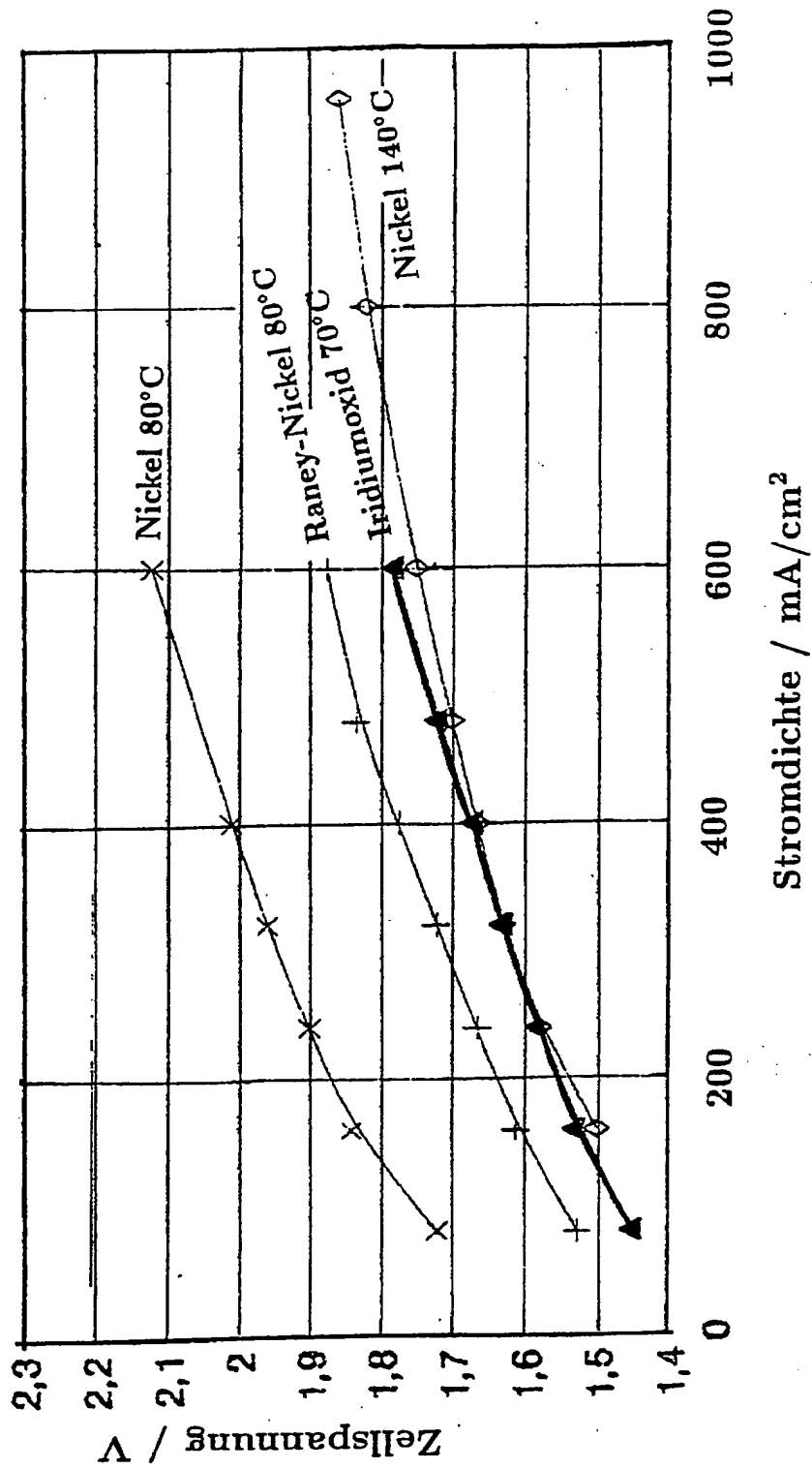
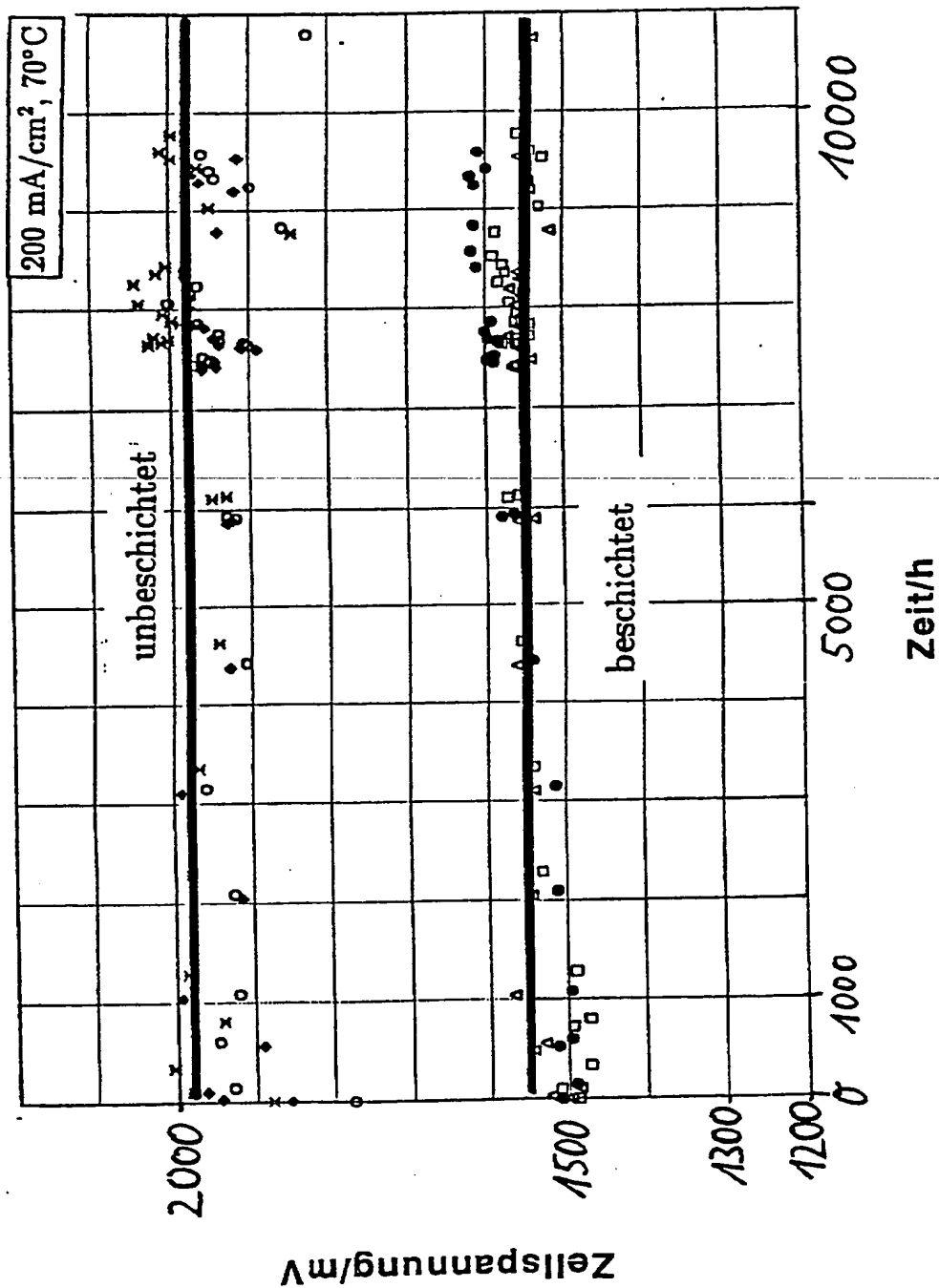


Fig. 4

Fig. 5



Column 2

The electrode comprises an electrically conductive carrier and an active layer applied to one or both sides, which hereafter is also referred to as the catalyst. According to this invention, the porous carrier of the electrode has at least two pore types of different sizes, the pore types being distributed within the carrier in such a way that mean pore diameter increases beginning from the electrolyte side and progressing towards the gas side. The smaller pores, which are more frequent towards the electrode side, serve the purpose of storing (fixing) the largest electrolyte volume possible. The larger pores, which are more frequent towards the gas side, serve the purpose of making sure that educt and product gas transport is as effective as possible.

Columns 3 & 4

Fig. 1 shows an electro-chemical energy converter comprising two preferred design patterns of the electrode according to invention in form of cathode 2 and anode 4, as well as an electrolyte 8 placed between them.

Each of the two electrodes 2, 4 comprises three layers:

a) on the gas side a carrier layer 2.1., 4.1 with bimodal pore radii distribution, i.e. two preferred pore radii; the majority of larger pores is located towards the gas side, and the majority of smaller pores located towards the electrolyte;

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- b) on the electrolyte side a carrier layer 2.2, 4.2 with bimodal pore radii distribution, with the majority of smaller pores located towards the electrolyte side and the majority of the larger pores located towards the gas side,
- c) an active layer 2.3, 4.3 consisting of iridium dioxide.

As can be seen from Fig. 1, the larger pores of the electrolyte-side layer 2.2 or 4.2 are smaller than the larger pores on the gas-side layer 2.1 or 4.1. Likewise, the smaller pores of the electrolyte-side layer 2.2. or 4.2. are smaller than the smaller pores of gas-side layer 2.1. or 4.1.

The diagram in the lower area of Fig. 1 traces out an example of principal pore radii distributions in the two bimodal cathode layers 2.1, 2.2 (absciss: pore radius; ordinate: share of total pore volume). As can be seen, there are two preferred pore radii in each of the layers 2.1, 2.2 (two relative peaks). In electrode layer 2.2, which is located on the electrolyte side, the share of smaller pores is larger than that of the larger pores. The layer facing away from the electrolyte, layer 2.1, is designed in a way complementary to this.

The larger pores in each layer are used for the purpose of unimpeded gas transport, and the smaller pores for fixing the electrolyte.

The layers 2.1, 4.1 are mainly used for of back and forth

THIS PAGE BLANK (USPTO)

gas transport, in which the smaller pores prevent that electrolyte is carried out.

The layers 2.2, 4.2 are mainly used for the purpose of fixing the electrolyte, in which the larger pores allow educt and product gases to enter and exit.

Electrochemical reaction takes place at the electrolyte-side active layers 2.3, 4.3, which may partially penetrate into the layers 2.2 or 4.2.

Without the above-mentioned electrode layer design according to this invention, either electrolyte will be carried out or gas transport will be severely impeded.

In electrolytic electrodes, larger pores are used in the oxygen electrode than in the hydrogen electrode because oxygen bubbles are larger than hydrogen bubbles and, also, the size of oxygen bubbles increases with increasing current density. Therefore, the pores of the anode are larger than the corresponding pores of the cathode, as can be seen from Fig. 1.

Producing bimodal layers as shown in Fig. 1, in which the two pore types are concentrated towards the gas side or, respectively, the electrolyte side, is relatively expensive. From the production-technological point of view, it may, therefore, be beneficial to replace a layer according to Fig. 1 by several thin sub-layers, in which pore type distribution in each of the sub-layers is identical but, beginning from the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

electrolyte side and progressing towards the gas side, the mean pore diameter of the individual layers is increased from layer to layer.

The electrodes with fixed alkaline electrolyte comprise exactly two different carrier layers. The layers are applied to the sides of a metallic blocking layer (e.g. sheet metal, felt, fleece, foam or textile). It is particularly beneficial to use nickel felt or graphite felt with two plies of different porosity and different bimodal pore structure.

Columns 5 & 6

The hydrogen electrode contains predominantly smaller pores with distribution peaks at 3.5 μm on the electrolyte side and 20-50 μm on the gas side (Fig. 2).

The oxygen electrode contains predominantly larger pores with distribution peaks at 3.5 μm on the electrolyte side and 70-100 μm on the gas side (Fig. 3).

An electrode structure of this type is particularly beneficial for hydrogen electrolysis because oxygen bubbles are larger than hydrogen bubbles. It can also be employed advantageously in fuel cell electrodes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Example 2 (Manufacturing of the Carrier)

Sifted fractions of nickel powder (e.g. INCO 123) are sinter-fused onto one side of a 90 - 600 g/m² nickel felt forming a macro-porous electrode structure which is used on the electrolyte side. The gas side of the electrode is produced through a sintering process from a nickel powder with coarser graining (e.g. INCO 244).

Additionally, pore-forming agents (e.g. 25% fumaric acid or ammonium carbonate) may be used. The pore structure created through these has favorable effects on the current-voltage curve of the oxygen electrode.

The specific surface of the carrier structure measures between 20 and 60 m²/g and mean pore diameter between 4 and 17 μ m. The peaks of pore diameter distribution are located at 5 - 7 μ m and 15 - 20 μ m. In addition, there are large pores with diameters of 95 - 125 μ m.

Example 3 (Active Layer)

The following coating method has proven to be especially beneficial:

-- Nickel felts are degreased in organic solvents (e.g. acetone), etched in 20% sulphuric acid, and rinsed carefully in water.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

-- A solution of hexachlororidium acid in water/isopropanol is applied to the nickel felts by brushing, dipping, or printing techniques.

The coating solution may contain additives of polyalcohols and cellulose ethers as used in coating technology.

-- Subsequently, the electrodes are heated in an oven admitting air.

When using the above solution, calcination is performed at about 325° C for about 30 minutes. This temperature yields especially conductive layers with low hydrogen and oxygen overpotential [German: Überspannung]. The oxide obtained is not stoichiometric IrO₂ as formerly described in the literature, but an oxide hydrate with an approximate composition between IrO(OH) and IrO₂ · 2 H₂O, iridium being present in oxidation stages III and IV.

-- The coating and calcination process is carried out at least once.

The coated electrodes are then subject to aftertreatment.

In this, the electrodes are anodically polarized at an increased temperature of about 60° C. This prepolarization may also be carried out during electrolytical operation.

By prepolarization, impurities in the electrode are dissolved away or transferred into a stable state of oxidation (among others, Ni²⁺ into Ni(IV)). This yields electrodes with especially high long-term stability and corrosion resistance.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

In electrolytical operation at 80° C and 10 bar, endurances of more than 15,000 hours with negligible degradation have been established. Due to the activity of the electrode materials and the low overvoltage [German: Oberspannung], the electrolyzer can be operated with operating voltages below 1.6V (Fig. 4). Thus, the corrosive reactions at the nickel carriers and electrodes do no longer matter; moreover, the electrolyzer can be operated with a lower pressure and lower temperatures than possible hitherto with other systems. Overall, increased safety and endurance is achieved at lower operating cost.

THIS PAGE BLANK (USPTO)